

Emissions- und Immissionsmessungen von C₂ - C₁₁ - Kohlenwasserstoffen

Bernhard Mittermaier¹, Dieter Klemp¹ und Thomas Schmitz²

¹Forschungszentrum Jülich, ICG-II, D-52425 Jülich

²Engelhard Technologies, D-30173 Hannover

b.mittermaier@fz-juelich.de

B-019

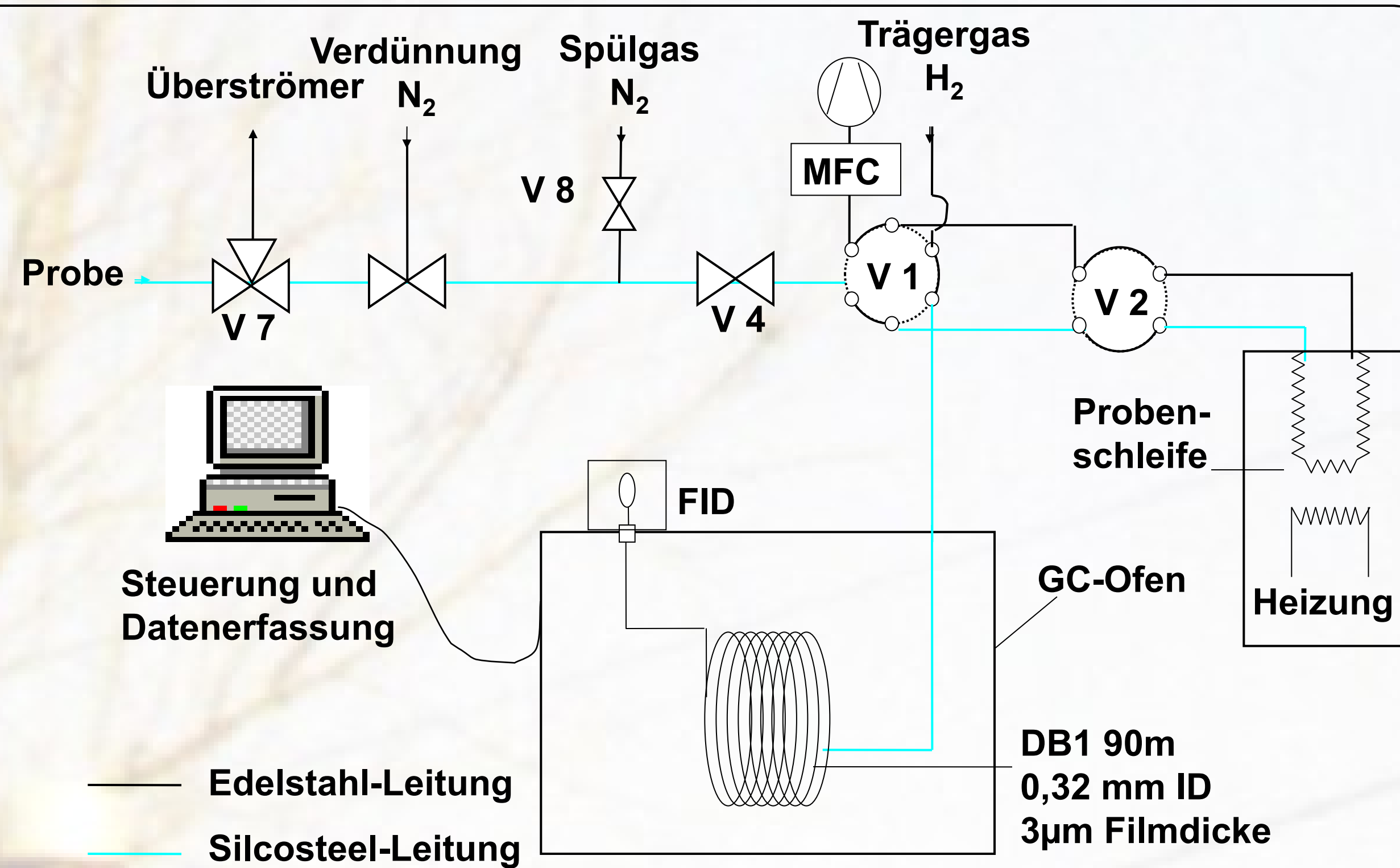
1. Einleitung

Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (Nonmethane Hydrocarbons, NMHCs) stellen zusammen mit den Stickoxiden die wichtigsten Vorläufersubstanzen sekundäre Luftschadstoffe wie Ozon dar [1]. Die in Luftproben nachweisbaren NMHCs umfassen dabei ein breites Spektrum verschiedenster Verbindungen. Sie stammen aus natürlichen Quellen oder aus menschlicher Aktivität. Zu letzterem zählen u.a. Straßenverkehr, Lösemittel und Hausbrand. Deutschland ist trotz deutlicher Emissionsreduktion im Laufe der neunziger Jahre [2] laut CORINAIR-Emissionskataster nach wie vor größter europäischer NMHC-Emittent [3].

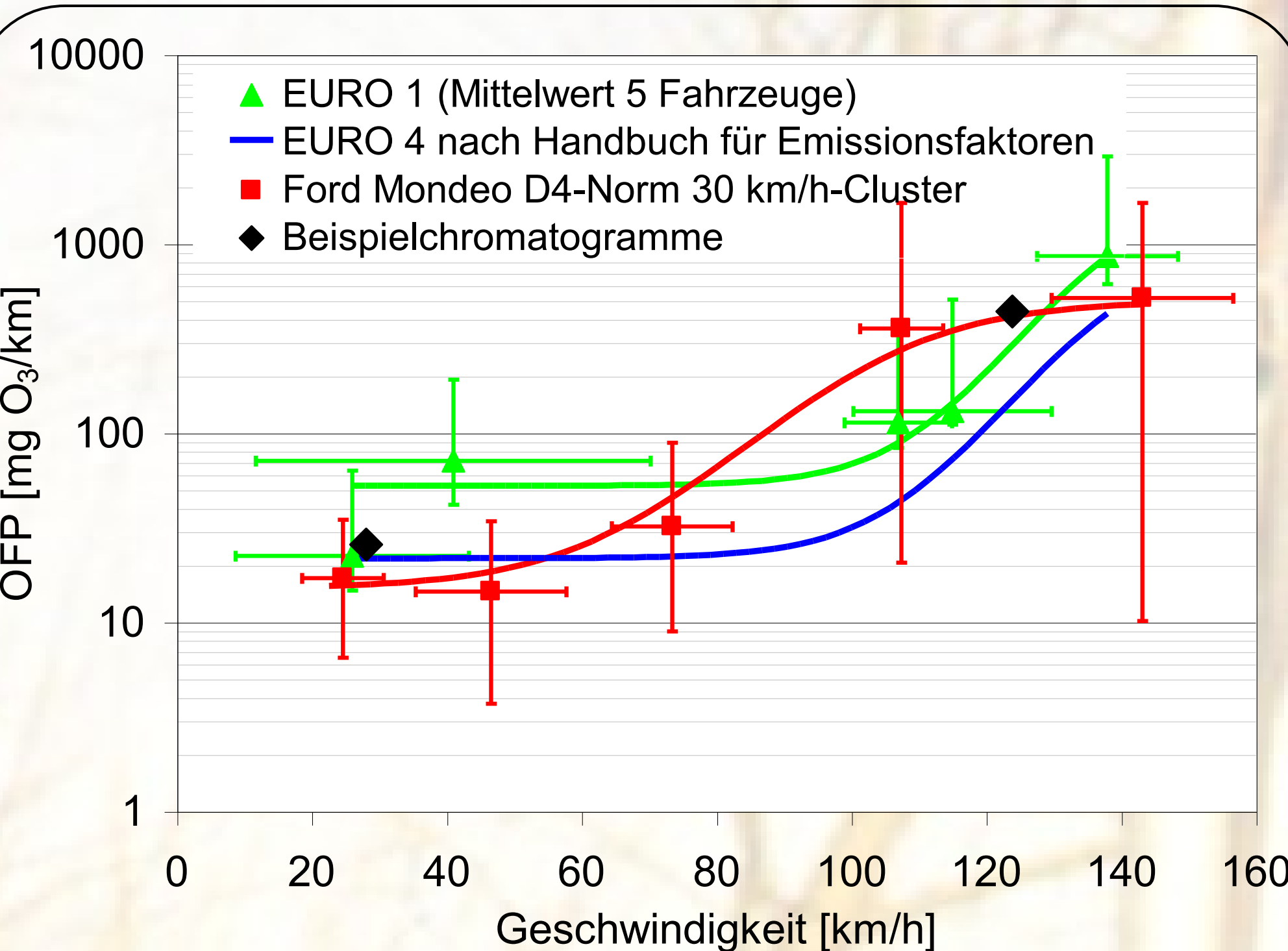
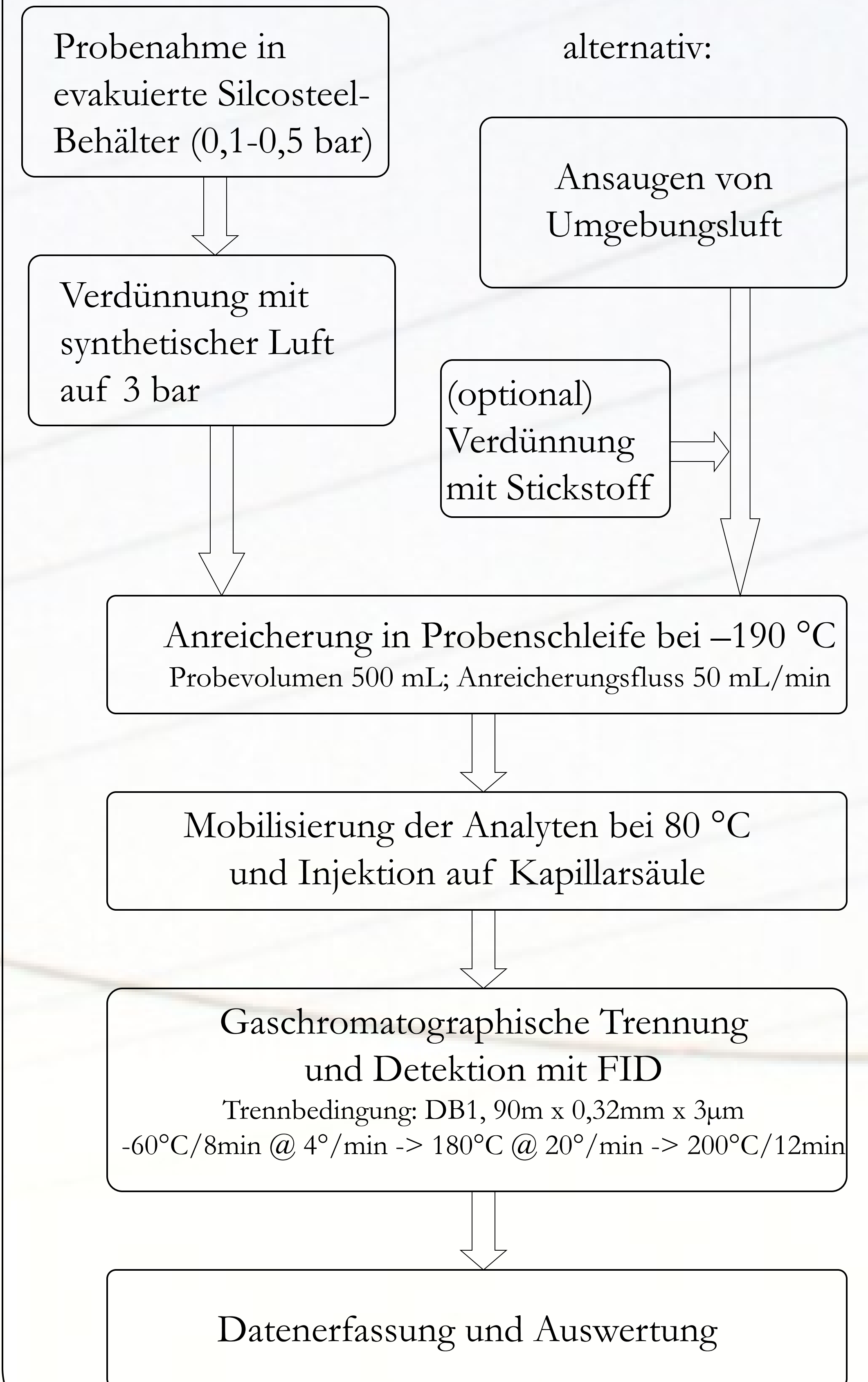
Die Bestimmung der NMHCs in der Atmosphäre erfolgt zumeist durch gaschromatographische Trennung und Detektion mit FID oder MSD [4,5]. Ein besonderes Problem stellt dabei die Trennung der Komponenten dar, und zwar insbesondere dann, wenn die Analytik über den Bereich C₂-C₈ hinaus ausgedehnt werden soll [6]. Gebräuchlich sind sowohl direkte Messungen (online) wie indirekte Messungen, welche zeitlich (und ggf. örtlich) von der Probenahme entfernt erfolgen [7]. Bei der Verwendung von PLOT-Säulen sind der Wasser- und CO₂-Gehalt der Probe oftmals sehr kritische Parameter.

2. Apparativer Aufbau

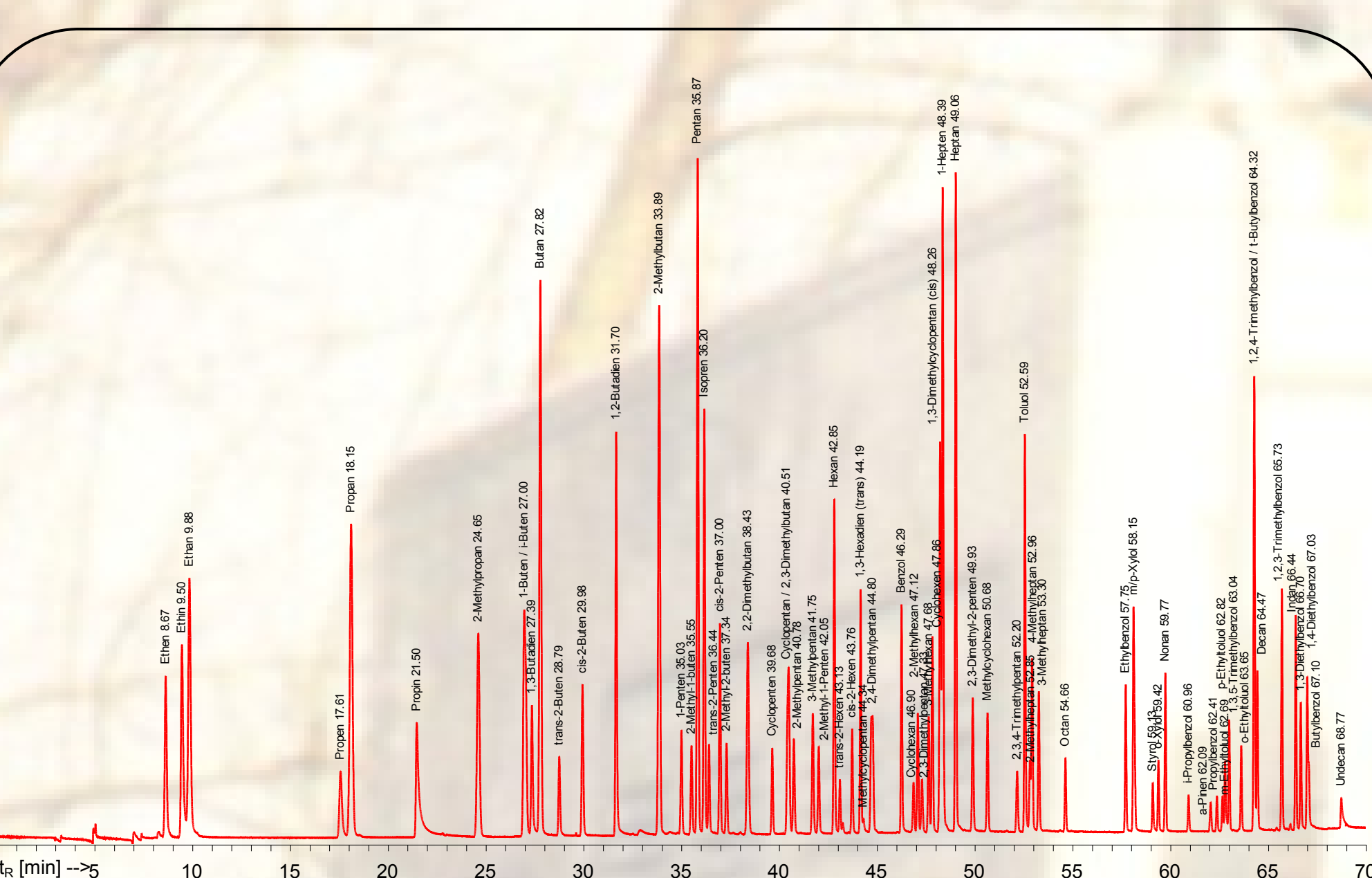
Für die qualitative und quantitative Bestimmung der C₂-C₁₁-Kohlenwasserstoffe in Luft wurde ein GC-FID-System mit kryogener Anreicherung entwickelt [8]. Als Basis des Systems dient ein Gaschromatograph HP 5890 Series II (Fa. Hewlett-Packard) mit einer unpolaren Kapillarsäule (DB1, Fa. J&W) und einem Flammenionisationsdetektor (FID). Es ist zusammen mit weiteren chemischen und meteorologischen Messgeräten in einem mobilen Messlabor (7,5t-LKW) installiert. Die Probenzufuhr kann über eine direkte Zuleitung aus der Umgebungsluft (Immissionsmessungen) oder aus Silcosteel®-Behältern über eine Verdünnungsstufe (Emissionsmessungen) erfolgen.



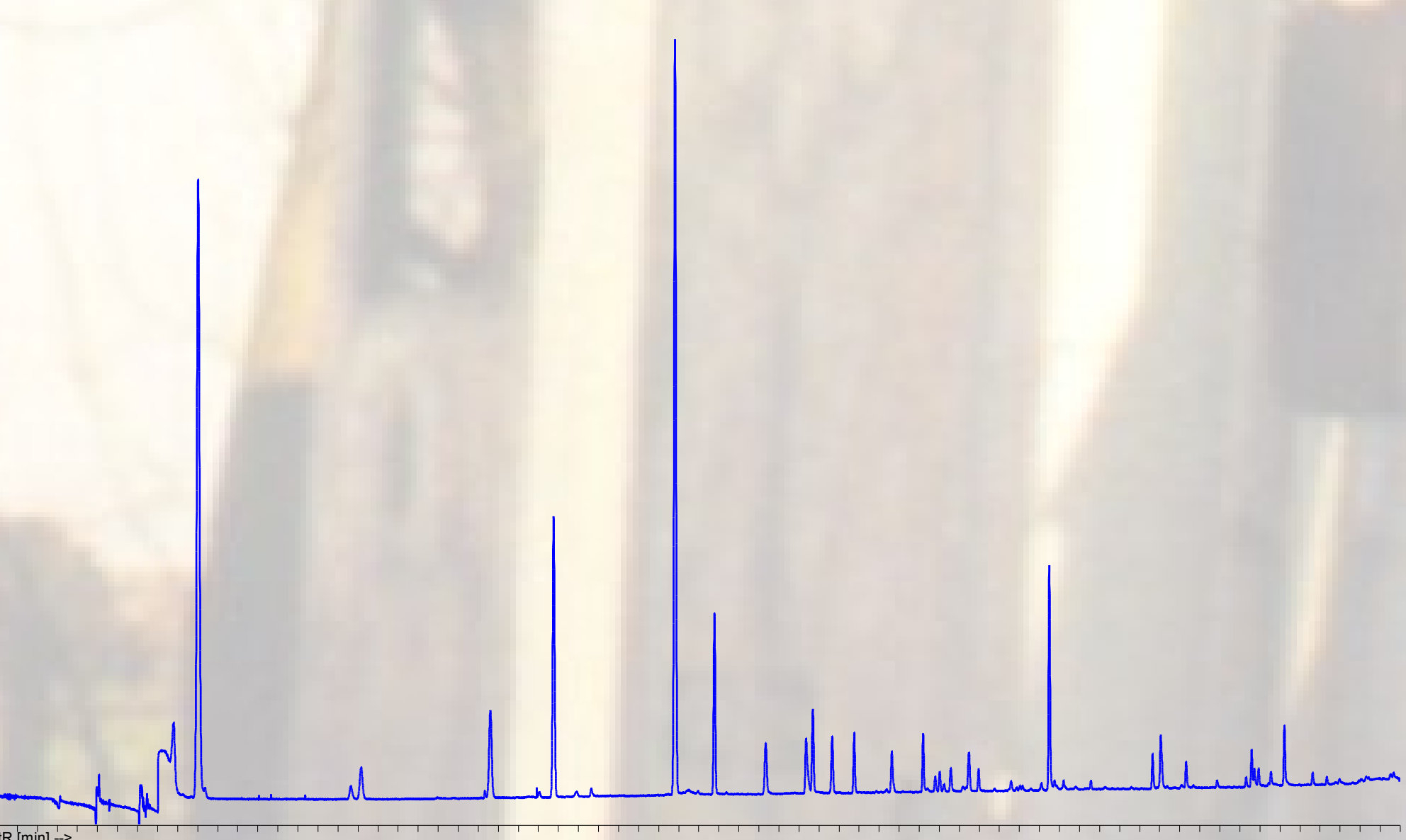
Ablaufschema



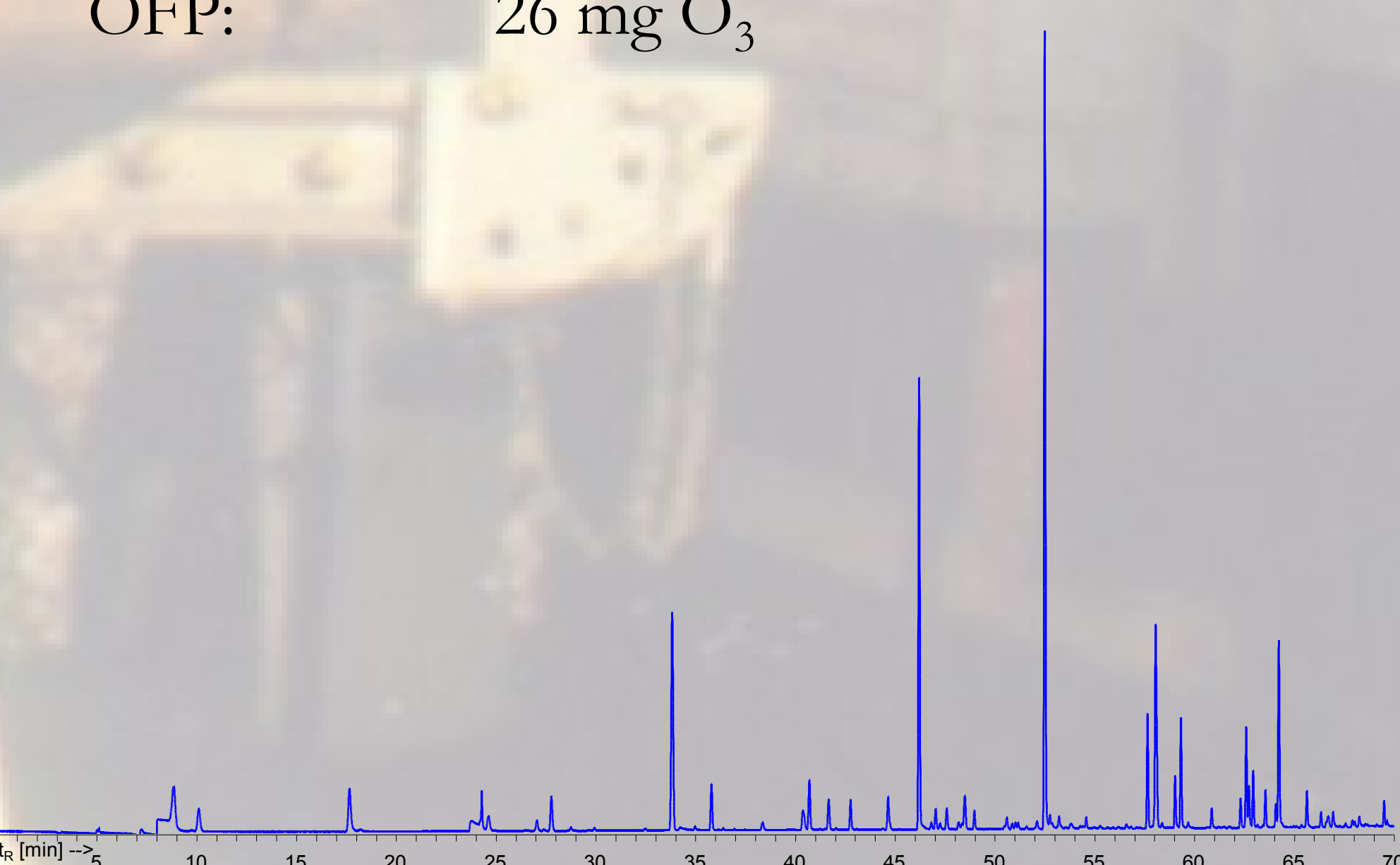
Ozonbildungspotential nach Carter (logarithmische Skala) von älteren und modernen Fahrzeuge in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit



Kalibriergas 74-Component NMHC-Blend der Apel-Riemer Environmental, Inc.



Abgasprobe Ford Mondeo bei 28 km/h
HC-Emission: 14 mg
OFP: 26 mg O₃



Abgasprobe Ford Mondeo bei 124 km/h
HC-Emission: 119 mg
OFP: 439 mg O₃

3. Anwendungsbeispiel:

Kohlenwasserstoffanalytik im Kraftfahrzeugabgas

Üblicherweise werden die Kohlenwasserstoff-Emissionen von Kraftfahrzeugen nur als HC-Summenwerte erfasst. Ein Probenahmesystem im Kofferraum eines Ford Mondeo (Foto rechts unten) erlaubt, während der Fahrt bis zu 10 Abgasproben zu entnehmen und mit dem GC-System zu analysieren. Links sind Chromatogramme des 74-Komponenten-Standards und von Abgasproben bei niedriger und hoher Geschwindigkeit abgebildet. Man erkennt dabei deutliche Unterschiede im Kohlenwasserstoff-Muster. Bei höherer Geschwindigkeit nimmt der Anteil der Alkane ab [9].

Die Bedeutung einzelner NMHCs für die troposphärische Ozonbildung hängt neben ihrer jeweils emittierten Menge wesentlich von ihrer Reaktivität ab. Ein quantitatives Maß hierfür ist das Ozonbildungspotential OFP nach Carter [10]. Die GC-Analytik ermöglicht die Berechnung des OFP in Abhängigkeit von der Fahrsituation bei der Probenahme, z.B. der Geschwindigkeit. Wie das Diagramm links zeigt, können die Emissionen moderner Kraftfahrzeuge (schwarz: Beispielchromatogramme; rot: Clusterung aus 16 weiteren Messungen des Ford Mondeo) ähnlich hohe OFPs aufweisen wie alte Fahrzeuge (EURO1-Norm, grün). Standardwerke wie das „Handbuch für Emissionsfaktoren“ [19], die nur Gesamtkohlenwasserstoffe berücksichtigen, sagen für moderne Fahrzeuge dagegen deutlich verminderte NMHC-Emissionen voraus (blau). Belastbare Aussagen bezüglich der Ozonbildung in Abhängigkeit von der Fahrsituation benötigen jedoch differenzierte Analysen, wie sie beispielsweise mit dem hier vorgestellten GC-System möglich sind. Im gezeigten Beispiel wird bei 124 km/h im Vergleich zu 28 km/h die siebzehnfache Menge Ozon produziert, jedoch nur die achtfache Menge NMHC emittiert.



NMHC-Probenahme im Ford Mondeo

4. Zusammenfassung

Das Forschungszentrum Jülich setzt das hier vorgestellte GC-System seit 1993 bei verschiedenen BMBF-Projekten (SLOPE [12], BERLIOZ [13], EVA [14], MOBINET [15]) und Messkampagnen ein. Beispiele sind:

- Messung der Immissionskonzentrationen verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen [8]
- Bestimmung charakteristischer Emissionsprofile des Straßenverkehrs und modellmäßige Untersuchung ihrer Auswirkungen auf die Ozonbildung in der Troposphäre [15]
- Evaluierung des Emissionskatasters der Stadt Augsburg [14]
- Bestimmung der Kohlenwasserstoff-Zusammensetzung im Abgas unterschiedlicher Fahrzeugkonzepte an Prüfständen und on-board im realen Straßenverkehr [15,16]

Der Verwendung eines einzigen Systems über mehrere Messkampagnen hinweg erlaubt den direkten Vergleich der jeweiligen Datensätze. Die Kombination von Immissions- und Emissionsmessungen mit einem System ermöglicht Quellzuordnungen von Immissionen mittels CMB-Analyse [17]. Im Rahmen des Forschungsschwerpunktes Troposphäre des BMBF (TFS) wurde das System durch Quervergleiche mit anderen Geräten validiert. Zur Messung von Außenluftkonzentrationen war es Referenzgerät im TFS [18].

5. Literatur

- [1] Atkinson R (2000): Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos Env* **34**, 2063-2101
- [2] Umweltbundesamt (2002): Umweltdaten Deutschland 2002. Erhältlich unter <http://www.umweltbundesamt.de/udd/udd2002.pdf>
- [3] Friedrich R und Obermeier A (1999): Anthropogenic emissions of volatile organic compounds, in Hewitt CN: *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*, Academic Press
- [4] Rudolph J und Johnen FJ (1990): Measurements of light atmospheric hydrocarbons over the Atlantic in regions of low biological activity, *J Geophys Res*, **95**, 20583-20591
- [5] Helmig D und Greenberg JP (1994): Automated in situ gas chromatographic-mass spectrometric analysis of ppt level volatile organic trace gases using multistage solid-adsorbent trapping, *J Chromatogr A*, **677**, 123-132
- [6] Habram M, Slenr J und Welsch Th (1998): Development of a dual capillary column GC method for the trace determination of C₂-C₈ hydrocarbons in ambient air, *J High Resol Chrom* **21**, 209-214
- [7] Mittermaier B (2001): Spurenanalyse mittelflüchtiger Xenobiotika in der freien Atmosphäre, Dissertation Universität Ulm
- [8] Schmitz Th, Klemp D und Kley D (1997): Messungen der Immissionskonzentrationen verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen – Charakterisierung der Emissionsverhältnisse des Straßenverkehrs unter verschiedenen Verkehrssituationen durch Messungen in Quellnähe. *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, JÜL-3457
- [9] Mittermaier B et al (2003): VOC-split of gasoline and diesel passenger cars, in Friedrich R und Reis S: Emissions of air pollutants – measurements, calculation, uncertainties. Results from the EUROTRAC subproject GENEMIS, Springer
- [10] Carter WPL (1994): Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, *J Air Waste Manage Assoc* **44**, 881-899
- [11] Hassel D et al. (1994): Abgasemissionsfaktoren von Pkw in der Bundesrepublik Deutschland. Umweltbundesamt (Hrsg.) Erich Schmidt Verlag Berlin
- [12] Kolahgar B et al (1999): Influence of biogenic VOCs on the budget of hydroxyl radicals in the plume of Freiburg on ist way to Schaausland, in Borrell PM und Borrell P (ed.), *Proceedings of EUROTRAC Symposium '98*, WITPress, Southampton
- [13] Konrad S und Volz-Thomas A (2000): Characterization of a commercial gas chromatography-flame ionization detection system for the in situ determination of C₂-C₁₀ hydrocarbons in ambient air, *J Chromatogr A*, **878**, 215-234
- [14] Mannschreck K et al (2002): Evaluation of an emission model by comparison of modelled and measured emission ratios of individual HCs, CO and NO_x, *Atmos Env* **36**, S81-S94
- [15] Mittermaier B, Klemp D und Schmitz Th: unveröffentlichte Ergebnisse
- [16] Schmitz Th, Hassel D und Weber FJ (2000): Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars, *Atmos Env* **34**, 2439-2467
- [17] Klemp D (2002): The Augsburg Emission Evaluation Experiment. Erhältlich unter: http://www.physchem.uni-wuppertal.de/PC-WWW_Site/pub/Breisig_2002/breisig_klemp.pdf
- [18] Volz-Thomas A et al (2002): Quality assurance of hydrocarbon measurements in the German Tropospheric Research Focus (TFS) *J Atmos Chem* **42**, 255-279